

W 2255-01

NEW BLOCKED POLYISOCYANATE

Publication number: JP8325353
Publication date: 1996-12-10
Inventor: ASAHINA YOSHIYUKI; USUI TAKETOSHI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C07C265/14; C08G18/10; C08G18/12; C08G18/32;
C08G18/42; C08G18/48; C08G18/78; C08G18/79;
C08G18/80; C09D175/00; C09D175/04; C07C265/00;
C08G18/00; C09D175/00; C09D175/04; (IPC1-7):
C07C265/14; C08G18/80; C08G18/32; C08G18/42;
C08G18/48; C08G18/79; C09D175/04
- european: C08G18/10
Application number: JP19950137640 19950605
Priority number(s): JP19950137640 19950605

Report a data error here

Abstract of JP8325353

PURPOSE: To obtain a blocked polyisocyanate capable of providing polyurethane resin coating materials capable of giving coating films excellent in physical properties such as low temperature curability, weatherability, flexibility, etc. **CONSTITUTION:** This blocked polyisocyanate is derived from a polyisocyanate having (1) 4.0 to 20 isocyanate functional groups on the average, (2) isocyanate concentration of 5 to 20wt.%, (3) a viscosity of 2000 to 200,000mPa.s/25 deg.C, and (4) an isocyanate cyclic trimer content of 10wt.%, or less, and obtained by reaction between an aliphatic and/or alicyclic diisocyanate and at least one kind of polyhydric hydroxy compound having 4 to 10 hydroxyl functional groups on the average, followed by substantially eliminating the unreacted monomers.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325353

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/80	N F M		C 0 8 G 18/80	N F M
18/32	N D S		18/32	N D S
18/42	N D W		18/42	N D W
18/48	N D Z		18/48	N D Z
18/79	N F K		18/79	N F K

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-137640

(22) 出願日 平成7年(1995)6月5日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 朝比奈 芳幸

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(72) 発明者 白井 健敏

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 新規なブロックポリイソシアネート

(57) 【要約】

【目的】 低温硬化性及び耐候性、可撓性などに優れた塗膜物性を有するポリウレタン樹脂塗料を実現可能にするブロックポリイソシアネートを提供する。

【構成】 脂肪族及び／または脂環族ジイソシアネートと、水酸基平均官能基数4～10の多価ヒドロキシ化合物の少なくとも1種とを反応させた後、未反応モノマーを実質的に除去したポリイソシアネートであって

(1) イソシアネート平均官能基数：4.0～20

(2) イソシアネート濃度：5～20重量%

(3) 粘度：2000～200,000 mPa・s / 25℃

(4) イソシアネート環状3量体含有量：10重量%以下

であるポリイソシアネートから誘導されたブロックポリイソシアネート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族または脂環族ジイソシアネートの単独または混合物と、水酸基平均官能基数4～10の多価ヒドロキシ化合物を反応させた後、未反応モノマーを実質的に除去したポリイソシアネートであって、

(1) イソシアネート平均官能基数：4.0～20

(2) イソシアネート濃度：5～20重量%

(3) 粘度：2000～200,000mPa・s/25℃

(4) イソシアネート環状3量体濃度：10重量%以下であることを特徴とするポリイソシアネートの、イソシアネート基の50～100%が熱解離性ブロック剤で封鎖されたブロックポリイソシアネート。

【請求項2】 ポリイソシアネートが、アロファネート結合とウレタン結合を共に有する請求項1記載のブロックポリイソシアネート。

【請求項3】 多価ヒドロキシ化合物が、プロピレンオキサイド付加物ポリエーテルポリオール及び/またはポリエステルである請求項1または2記載のブロックポリイソシアネート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリウレタン系塗料に用いられる無黄変型ブロックポリイソシアネートに関する。

【0002】

【従来の技術】 無黄変型ポリイソシアネートは耐候性がよく、例えばウレタン系塗料の硬化剤として使用された場合、得られた塗膜は、耐薬品性、可燃性などの優れた物性を持つことから、自動車用塗料、建築用塗料、プレコートメタル、缶用塗料などの分野で金属、プラスチックなどに塗装されるなど極めて有用である。

【0003】 そして、用途に応じてジイソシアネート以外にポリオールなどの変成剤を用いている。例えば、可燃性をより付与させるために特公平6-70120号公報では炭素数2～30を有する、数平均分子量400～1,500、1分子中の水酸基平均官能基数2～3のポリエステルを、特開平3-40048号公報では数平均分子量500～1,500のポリカプロラクトンジオール及び/またはトリオールを変成剤として使用している。

【0004】 また、乾燥性を向上させるために例えば特開昭48-1099号公報では、ヒドロキシル基含有アクリル共重合体とポリイソシアネートを反応させている。更に垂直面への耐タレ性を向上させるために特開昭57-102918号公報では特定分子量、特定水酸基価、特定水酸基/イソシアネート当量比での提案がなされている。

【0005】 また、一般にポリウレタン樹脂塗料は二液性であるため、その使用には極めて不便であった。即

ち、通常のウレタン樹脂塗料はポリオールとポリイソシアネートの二成分からなり、別々に貯蔵し、塗装時に混合して用いる必要があるし、一旦混合すると塗料は短時間でゲル化し使用できなくなるのが現状である。このことは自動車、家電、事務機器、建築等における金属製品、プラスチック成形品等に行われるスプレー塗装、ディッピング塗装、ロール塗装、電着塗装等による防錆鋼板を含むプレコートメタル及びポストコート等のライン塗装分野またはポリイソシアネートを含む接着剤、接着性付与剤、シーリング剤を用いる分野等の自動化を極めて困難にしている。更に、作業終了時の塗装機及び塗装槽の洗浄などを充分に行う必要があるため作業能率は著しく低下する。

【0006】 従来、前記の欠点を改善するために、活性なイソシアネート基をブロック剤で封鎖したブロックポリイソシアネートを用いることが提案されている。このブロックポリイソシアネートは、常温ではポリオールと反応しないが、高温ではブロック剤を解離し活性なイソシアネート基が再生されてポリオールと反応し架橋反応が起る性質を有するので、一応前記の欠点を改善することができる。

【0007】 しかしながら、上記の架橋反応は、例えば150～200℃の如き高い焼付け温度が必要である。高い焼付温度はエネルギーコストの増加のみならず、それに付随する大気汚染の増加に加え、プラスチック類等の熱に弱い被塗物への塗装については、被塗物の変形などがある場合は専用治具を用いたりしているが、専用治具も使用できない場合がある。

【0008】 従って、優れた1液型ポリウレタン系塗料を形成する、特に低温硬化性のあるブロックポリイソシアネートが切望されていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前記の課題を克服した優れた性能を有する1液型ポリウレタン系塗料組成物の実現を可能にするブロックポリイソシアネートを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討の結果、驚くべき事に4～10官能の特定の多価ヒドロキシ化合物と特定のジイソシアネートから得られる特定のポリイソシアネートの、イソシアネート基を熱解離性ブロック剤でブロックしたブロックポリイソシアネートが、上記課題を克服することを発見し、本発明に到達した。

【0011】 即ち、本発明は、脂肪族または脂環族ジイソシアネートの単独または混合物と、水酸基平均官能基数4～10の多価ヒドロキシ化合物を反応させた後、未反応モノマーを実質的に除去したポリイソシアネートであって、

(1) イソシアネート平均官能基数：4.0～20

(2) イソシアネート濃度: 5~20重量%

(3) 粘度: 2000~200,000mPa・s/25℃

(4) イソシアネート環状3量体濃度: 10重量%以下であることを特徴とするポリイソシアネートの、イソシアネート基の50~100%が熱解離性ブロック剤で封鎖されたブロックポリイソシアネートに関する。

【0012】本発明に用いるジイソシアネートは脂肪族・脂環族のものが好ましく用いられる。芳香族イソシアネートも、耐光性を特に必要としない用途に対しては用いることができる。脂肪族ジイソシアネートとしては、炭素数4~30のものが、脂環族ジイソシアネートとしては炭素数8~30のものが好ましく、例えば、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、ペンタメチレン-1,5-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、*

(多価ヒドロキシ化合物の数平均分子量) × (水酸基濃度)

水酸基の式量 (17)

【0015】この様な多価ヒドロキシ化合物の具体例としては、

①例えば、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなど、

②例えば、エリトリトール、D-トレイトール、L-アラビニトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、グリシドール、マンニトール、ガラクトトール、ラムニトール等の糖アルコール系化合物、

③例えば、アラビノース、リボース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、ソルボース、ラムノース、フコース、リボデソース等の単糖類、

④例えば、トレハロース、ショ糖、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、メリビオースなどの二糖類、

⑤例えば、ラフィノース、ゲンチアノース、メレチトースなどの三糖類、

⑥例えば、スタキオースなどの四糖類、などがある。

【0016】そして前記多価ヒドロキシ化合物以外に、前記多価ヒドロキシ化合物を原料とするポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、エポキシポリオール類などもある。ポリエーテルポリオール類としては、前記多価ヒドロキシ化合物の単独または混合物に、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどの水酸化物、アルコラート、アルキルアミンなどの強塩基性触媒を使用して、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイドなどのアルキレンオキシサイドの単独または混合物を付加して得られるポリエーテルポリオー

*イソホロンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナートメチル)-シクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等を挙げることが出来る。なかでも、耐候性、工業的入手の容易さから、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HMDIという)、イソホロンジイソシアネート(以下、IPDIという)が好ましく、単独で使用しても、併用しても良い。

【0013】本発明に用いる多価ヒドロキシ化合物の水酸基平均官能基数は4~10であり、好ましくは4~8である。水酸基平均官能基数とは多価ヒドロキシ化合物1分子が統計的に有する水酸基の数であり、多価ヒドロキシ化合物の数平均分子量と多価ヒドロキシ化合物1重量部に含まれる全水酸基重量部数(以下、水酸基濃度という)から下記一般式(1)で算出される。

【0014】

【数1】

—水酸基平均官能基数 (1)

ル類、更にアルキレンオキサイドにエチレンジアミン類などの多官能化合物を反応させて得られるポリエーテルポリオール類、及び、これらポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類等が含まれる。

【0017】ポリエステルポリオール類としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類、及び例えば多価アルコールにε-カプロラク톤を開環重合付加して得られるようなポリカプロラクトンポリオール類等が挙げられる。

【0018】エポキシポリオール類としては、例えばノボラック型、β-メチルエビクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型等のエポキシポリオール類が挙げられる。

【0019】これらのポリオールの中で好ましいものは、上記のポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類であり、更に好ましくはポリエーテルポリオール類であり、特に好ましくはプロピレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールであり、数平均分子量は500~5000が好ましく、更に好ましくは600

～3000である。

【0020】これらは、単独で使用しても、2種以上の併用でもよく、ウレタンなどで変成することもできる。多価ヒドロキシ化合物とジイソシアネートを反応させる場合のイソシアネート基/水酸基の当量比は2/1～30/1が好ましい。2/1未満であると、反応後の反応液の粘度が高くなり、工業的に生産する場合の設備投資が大きくなり、30/1を越えると生産性が落ちる。好ましくは5/1～20/1である。多価ヒドロキシ化合物とジイソシアネートは、反応液を昇温する前に混合し

ても良いし、先にジイソシアネートを反応器に仕込み、所定温度に達した後多価ヒドロキシ化合物を一括または分割で添加しても良い。

【0021】前記反応に際して溶媒を用いることもできる。その場合、イソシアネート基に対して不活性な溶媒を用いるべきである。反応温度は60～200℃であり、好ましくは130～180℃である。60℃未満では、反応速度が遅くかつアロファネート化反応によると推定されるイソシアネート平均官能基数の増加が生じにくい。200℃を越えると、得られるポリオールが着色

するなど好ましくない副反応が生じる。

【0022】反応時間は、反応温度により異なるが1～8時間、好ましくは2～6時間である。反応に際して、触媒を用いることもできる。触媒としては、一般に塩基性を有するものが好ましく、①例えば、テトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドや例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩などの4級アミン化合物、②例えば、トリオクチルアミン、1, 4-ジアザビスクロ

(2, 2, 2) オクタン、1, 8-ジアザビスクロ *

(ポリイソシアネートの数平均分子量) × (イソシアネート濃度)

イソシアネート基の式量 (42)

【0026】得られたポリイソシアネートはイソシアネート平均官能基数が、4. 0～20であり、好ましくは5～14であり、更に好ましくは6～12である。前記の値が4. 0未満では塗料組成物に用いた場合、硬化性が充分でなく、20を越えると塗膜の表面性に悪影響を及ぼす可能性がある。開示されているイソシアネート平均官能基数の高いポリイソシアネートとしては、特開平2-132116号公報には特定のポリイソシアネート構造が記載されている。その構造からポリイソシアネート1分子当たりのイソシアネート基の数は3～6である。しかし前記の値が4以上のこれらのポリイソシアネートは芳香族イソシアネートを含んでいるため耐久性が十分とはいえない。

【0027】本発明者らは、先に特開平6-312969号公報で、イソシアネート平均官能基数の4. 5～10のイソシアネート構造を有するブロックポリイソシアネートを用いたウレタン系塗料組成物を提案したが、本発明は、イソシアネート環状3量体が制限されたプロ

* (5, 4, 0) ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビスクロ (4, 3, 0) ノネン-5などの3級アミン系化合物、③例えば、亜鉛などのアセチルアセトン金属塩など、亜鉛、錫、鉛、鉄など金属有機弱酸塩などのアロファネート化反応を促進する触媒も有効である。

【0023】触媒濃度は、通常、イソシアネート化合物に対して10ppm～1. 0%の範囲から選択される。反応液中に存在するウレタン結合の一部はアロファネート結合に転換し、得られるポリイソシアネートはウレタン結合とアロファネート結合を共に有する。ウレタン結合のアロファネート結合への転換は10から90%、好ましくは20から80%である。前記の値が10%未満であると、イソシアネート平均官能基数の増加が進み難く、ポリイソシアネートの粘度が高くなり過ぎる場合がある。90%を越えると、ウレタン結合が持つ優れた物性である強靱性などの機械的物性などが発現し難く、耐熱性に劣る場合がある。

【0024】収率は概ね20重量%以上70重量%以下になる。未反応ジイソシアネートおよび溶剤を除去し、本発明のポリイソシアネートが得られる。本発明でいうポリイソシアネートのイソシアネート平均官能基数とは、ポリイソシアネート1分子が統計的に有するイソシアネート官能基数の数であり、ポリイソシアネートの数平均分子量とポリイソシアネート1重量部に含まれる全イソシアネート官能基重量部数(以下、イソシアネート濃度という)から下記一般式(2)で算出できる。

【0025】

【数2】

=イソシアネート平均官能基数 (2)

ックポリイソシアネートである。本発明のポリイソシアネートのイソシアネート濃度は5～20重量%である。5重量%未満では、充分な架橋密度が得られない。また20重量%を越えると架橋密度が高くなりすぎる。

【0028】ポリイソシアネートの粘度は2, 000～200, 000mPa・s/25℃、好ましくは5, 000～100, 000mPa・s/25℃である。2, 000mPa・s/25℃未満では、垂直面に対する塗装時にタレが生じ易く、200, 000mPa・s/25℃を越えると、塗膜外観が低下し好ましくない。イソシアネート環状3量体は生成物に対して10重量%以下である。10重量%を越えた場合は、イソシアネート平均官能基数の低下をきたし、加えてこの環状3量体自体は架橋性が高くなく、焼き付け後、溶剤などに溶出する可能性がある。低温焼き付けの場合、この傾向は更に増す。この濃度はキャリアーにテトラハイドロフラン、検出器に屈折率を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフで得られるイソシアネート環状3量体ピークの面積

パーセントで示される。

【0029】前記のポリイソシアネートと熱解離性ブロック剤から本発明のブロックポリイソシアネートが得られる。熱解離性ブロック剤としては例えば、アルコール系、アルキルフェノール系、フェノール系、活性メチレン、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピラゾール系化合物等がある。より具体的なブロック化剤の例を下記に示す。

(1) メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールなどのアルコール類、

(2) アルキルフェノール系；炭素原子数4以上のアルキル基を置換基として有するモノおよびジアルキルフェノール類であって、例えばn-プロピルフェノール、i-プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、sec-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、n-ヘキシルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ノニルフェノール等のモノアルキルフェノール類、ジ-n-プロピルフェノール、ジイソプロピルフェノール、イソプロピルクレゾール、ジ-n-ブチルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール、ジsec-ブチルフェノール、ジ-n-オクチルフェノール、ジ-2-エチルヘキシルフェノール、ジ-n-ノニルフェノール等のジアルキルフェノール類、

(3) フェノール系；フェノール、クレゾール、エチルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等、

(4) 活性メチレン系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等、

(5) メルカプタン系；ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等、

(6) 酸アミド系；アセトアニリド、酢酸アミド、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム等、

(7) 酸イミド系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等、

(8) イミダゾール系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール等、

(9) 尿素系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等、

(10) オキシム系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等、

(11) アミン系；ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン等、

(12) イミン系；エチレンイミン、ポリエチレンイミ

ン等、

(13) 重亜硫酸塩；重亜硫酸ソーダ等、

(14) ピラゾール系；ピラゾール、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール等、

【0030】なかでも、アルキルフェノール系、オキシム系、酸アミド系、活性メチレン系が好ましく、特にノニルフェノール、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ε-カプロラクタム、アセト酢酸エチル、マロン酸ジアルキルが好ましく、オキシム系と活性メチレン系、2種の活性メチレン系化合物の使用など2種以上混合しても良い。

【0031】前記の熱解離性ブロック剤は、ポリイソシアネートのイソシアネート基の50~100%を封鎖することが好ましい。50%未満のみが封鎖されたポリイソシアネートは当然の事ながら、ブロックポリイソシアネートが備えなければならない塗料貯蔵性が不十分である。ポリイソシアネートとブロック剤とのブロック化反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。

【0032】ブロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩及び3級アミン、ナトリウムなどのアルカリ金属のアルコラート等を触媒として用いてもよい。反応は、一般に-20~150℃で行うことができるが、好ましくは30~100℃である。150℃を越える温度では副反応を起こす可能性があり、他方、-20℃未満になると反応速度が小さくなり不利である。

【0033】かくして得られたブロックポリイソシアネートは、多価水酸基化合物と組み合わせ、例えばポリウレタン系塗料用硬化剤として有用である。多価水酸基化合物としては、例えば、水酸基価10~500mg KOH/g、酸価0~200mg KOH/g、数平均分子量300~60,000のアクリルポリオール、ポリエステルポリオール、エポキシポリオールが特に好ましく用いられる。

【0034】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。尚、%はすべて重量%、部はすべて重量部で示した。評価は下記に従い行った。

(数平均分子量の測定) 数平均分子量は下記の装置を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下、GPCという)測定によるポリスチレン基準の数平均分子量である。

装置：東ソー(株) HLC-802A

カラム：東ソー(株) G1000HXL×1本

G2000HXL #

G3000HXL #

50 キャリヤー：テトラヒドロフラン

検出方法：示差屈折率計

（イソシアネート環状3量体濃度）前記GPC測定で得られるジイソシアネート環状3量体相当の分子量（例えばHMDIであれば504）のピークの濃度をその面積パーセントで表した。

（アロファネート結合濃度の測定）日本電子のFT-NMR「FX90Q」を用い、溶媒はアセトン-d₆を使用し、H-NMR測定の結果、アロファネート結合とウレタン結合のピーク積算値をアロファネート結合／（アロファネート結合＋ウレタン結合）で表した値が0.9以上は◎、0.9未満0.1以上は○、0.1未満は×で示した。

（粘度測定）エミラ型回転粘度計を用いて25℃で測定した。

（ゲル分率）硬化塗膜を、アセトンに20℃で24時間浸漬した時の未溶解部分重量の浸漬前重量に対する値を計算し、80%未満は×、80%以上90%未満は○、90%以上は◎で表した。

【0035】主剤がエポキシポリオールの場合はメタノールを溶剤に用いた。

【0036】

【製造例1】攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツロフラスコ内を窒素雰囲気にし、HMDI 600部、4価ヒドロキシル化合物であるポリエーテルポリオール（旭電化の商品名「アデカニューポリオールWR-474」）169部（イソシアネート基／水酸基の当量比5／1）を仕込み、攪拌下反応器内温度を120℃に5時間保持した。反応液温度を下げ、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHMDIを除去した。反応生成物の分子量をGPCで測定し、イソシアネート濃度を滴定で測定することにより、本発明のポリイソシアネートが生成していることを確認した。得られたポリイソシアネートの25℃における粘度は20,000mPa・s、イソシアネート含有量は13.2%、数平均分子量は1,690であり、イソシアネート平均官能基数は5.3、イソシアネート環状3量体濃度は1.7%であった。またこのポリイソシアネートのアロファネート結合濃度は○であった。

【0037】

【製造例2～8】、

【比較製造例1～2】製造例1と同様の装置を用いて、表1および表2（但し、表2は表1の注釈である。以下同様）に示す反応条件で反応を行い、製造例1と同様の方法で未反応HMDIを除去した。得られたポリイソシアネートの物性を表1および表2に示す。

【0038】

【比較製造例3】製造例1と同様の装置に、HMDI 600gと1,3-ブタンジオール 11gを仕込み、窒素雰囲気、攪拌下反応器内温度を80℃に2時間保持した。その後、反応器内温度を60℃に保持し、イソシ

アヌレート化反応触媒テトラメチルアンモニウムカブリエートを加え、収率が28%になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHMDIを除去した。得られたポリイソシアネートの物性を表1および表2に示す。

【0039】

【実施例1】（ブロックポリイソシアネートの製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツロフラスコ内を窒素雰囲気にし、製造例1で得られたポリイソシアネート100部、メチルイソブチルケトン30部を仕込、反応温度が50℃を越えないようにメチルエチルケトオキシムを赤外スペクトルでのイソシアネートの特性吸収が消失するまで滴下し、固形分80%のブロックポリイソシアネート溶液を得た。

【0040】

【実施例2～8】（ブロックポリイソシアネートの製造）

製造例2～8で得られたポリイソシアネートを用いる以外は実施例1と同様にして、固形分80%のブロックポリイソシアネート溶液を得た。

【0041】

【比較例1～3】（ブロックポリイソシアネートの製造）

比較製造例1～3で得られたポリイソシアネートを用いた以外は実施例1と同様に行い、固形分80%のブロックポリイソシアネート溶液を得た。

【0042】

【比較例4】HMDI系ポリイソシアネート「デュラネートTPA-100」（旭化成工業の商品名、イソシアネート平均官能基数3.2、粘度1,400mPa・s／25℃）を用いた以外は実施例1と同様に行い、固形分80%のブロックポリイソシアネート溶液を得た。

【0043】

【比較例5】HMDI系ポリイソシアネート「スミジュールN3500」（住友バイエルウレタンの商品名、イソシアネート平均官能基数3.3、粘度2,500mPa・s／25℃）を用いた以外は実施例1と同様に行い、固形分80%のブロックポリイソシアネート溶液を得た。

【0044】

【比較例6】HMDI系ポリイソシアネート「コロネートHX」（日本ポリウレタンの商品名、イソシアネート平均官能基数3.4、粘度2,000mPa・s／25℃）を用いた以外は実施例1と同様に行い、固形分80%のブロックポリイソシアネート溶液を得た。

【0045】

【参考例1】実施例1で得られたブロックポリイソシアネートとアクリルポリオール（大日本インキの商品名アクリディックA-801）を、ブロックイソシアネート

基/水酸基の当量比率が1.0になるように配合し、ジブチル錫ジラウレートと塗料樹脂分に対して0.5%添加し、これにシンナーとして酢酸エチル/トルエン/酢酸ブチル/キシレン/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの重量比30/30/20/15/5の混合液を加え、フォードカップ#4で20秒/20℃に調整した。得られた塗料溶液をスプレー塗装し、30分の室温のセッティングの後、120℃に保持されているオープン中で30分焼き付けた。得られた塗膜物性測定結果を表3に示す。

【0046】

【参考例2~8】実施例2~8で得られたブロックポリイソシアネートを用いた以外は参考例1と同様に行った。得られた塗膜物性測定結果を表3に示す。

【0047】

【比較参考例1~6】表3に示すこと以外は参考例1と同様に行った。得られた結果を表3に示す。

【0048】

【参考例A】(エポキシポリオールの製造)

撹拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下口を取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭チバの商品名AER6071、エポキシ当量460)100部、メチルイ *

*ソブチルケトン82部を仕込、反応器内温を90℃にした後、反応温度を90℃に維持しながら、ジエタノールアミン23部を30分で滴下した。滴下終了30分後、反応温度を120℃に上げ、1時間保持した。樹脂固形分60%、樹脂分水酸基400mg KOH/gのエポキシポリオール溶液が得られた。

【0049】

【参考例9】参考例Aのエポキシポリオールと実施例1のブロックポリイソシアネートを用いて、ブロックポリイソシアネート/水酸基の当量比が0.5になるように配合し、アプリケーション塗装を行った。室温で30分間セッティング後、120℃に保持されているオープン中で30分間焼き付けた。得られた結果を表3に示す。

【0050】

【参考例10~16】表3に示すこと以外は参考例9と同様に行った。結果を表3に示す。

【0051】

【比較参考例7~12】比較例1~6で得られたブロックポリイソシアネートを用いた以外は参考例9と同様に行った。結果を表3に示す。

【0052】

【表1】

	仕込量 ポリイソシアネート	多官能度エポキシ 化合物	NCO/OH	反応条件 温度 ℃	時間 Hr	ポリイソシアネート 平均官能基数	ポリイソシアネート 粘度%	粘度 mPa·s/25℃	数平均 分子量	ポリイソシアネート/水酸基 当量比	固化70℃/1h 後物性
製造例1	HMDI 600部	WR-474*1 169部	5	120	3	5.3	13.2	20000	1690	1.7	○
製造例2	HMDI 600部	SP-800*2 49部	15	160	6	5.8	16.9	6200	1450	2.6	○
製造例3	HMDI 600部	SP-800*3 49部	15	160	8	6.2	17.3	8600	1500	6.1	○
製造例4	HMDI 600部	HP-1030*4 67部	20	160	2	5.1	13.6	8600	1580	3.1	○
製造例5	HMDI 600部	HP-2000*5 250部	10	160	3	7.3	8.5	15000	3600	2.5	○
製造例6	HMDI 600部	HP-1030 134部	10	150	5	7.2	12.0	31000	2520	2.1	○
製造例7	HMDI 600部	HP-1030 134部	10	170	2	12.2	9.9	53000	3400	2.8	○
製造例8	HMDI 600部	HP-1030 174部	7.5	160	3	10.1	11.2	86000	3770	0.8	○
比較 製造例1	HMDI 600部	P-400*6 74部	0	120	3	2.2	10.9	1100	840	2.9	×
比較 製造例2	HMDI 600部	G-400*7 74部	20	120	3	3.2	10.2	2800	1010	1.9	×
比較 製造例3	HMDI 600部	1,3-ブタジオール 11部	30	80 60	2 4	3.4	21.2	2300	680	40.0	◎

【0053】

【表2】

(表1の注釈)

- *1 WR-474 : 4 価リエーテルオール (旭電化の商品名 WR-474)
 *2 SP-600 : 6 価リエーテルオール (旭電化の商品名 SP-600)
 *3 SP-800 : 8 価リエーテルオール (旭電化の商品名 SP-800)
 *4 HP-1030 : 5 価リエーテルオール (旭電化の商品名 HP-1030)
 *5 HP-2000 : 5 価リエーテルオール (旭電化の商品名 HP-2000)
 *6 P-400 : 2 価リエーテルオール (旭電化の商品名 P-400)
 *7 G-400 : 3 価リエーテルオール (旭電化の商品名 G-400)
 *8 H-NMRの測定により、

アロファネート結合/(アロファネート結合+ウレタン結合)が、
 0.9以上は◎、0.9未満0.1以上は○、0.1未満は×で示した。

【0054】

【表3】

(一液性ウレタン塗料としての評価)

	主剤	硬化剤	ゲル分率*
参考例1	A801	実施例1	◎
参考例2	670	実施例2	◎
参考例3	A801	実施例3	◎
参考例4	A801	実施例4	◎
参考例5	A801	実施例5	◎
参考例6	A801	実施例6	◎
参考例7	A801	実施例7	◎
参考例8	A801	実施例8	◎
比較参考例1	A801	比較例1	×
比較参考例2	A801	比較例2	×
比較参考例3	A801	比較例3	×
比較参考例4	A801	比較例4	×
比較参考例5	A801	比較例5	×
比較参考例6	A801	比較例6	×
参考例9	エポキシ	実施例1	○
参考例10	エポキシ	実施例2	○
参考例11	エポキシ	実施例3	○
参考例12	エポキシ	実施例4	○
参考例13	エポキシ	実施例5	○
参考例14	エポキシ	実施例6	○
参考例15	エポキシ	実施例7	○
参考例16	エポキシ	実施例8	○
比較参考例7	エポキシ	比較例1	×
比較参考例8	エポキシ	比較例2	×
比較参考例9	エポキシ	比較例3	×
比較参考例10	エポキシ	比較例4	×
比較参考例11	エポキシ	比較例5	×
比較参考例12	エポキシ	比較例6	×

* 120℃×30分パース硬化のゲル分率

10 【0055】

【発明の効果】本発明のブロックポリイソシアネーは、
 低温硬化性、耐光性および可撓性等に優れた塗膜物性を
 有する1液型ポリウレタン系塗料の原料として有用であ
 る。

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

C 0 9 D 175/04

// C 0 7 C 265/14

識別記号

P H V

庁内整理番号

9451-4H

F I

C 0 9 D 175/04

C 0 7 C 265/14

技術表示箇所

P H V